

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 799 877 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
08.10.1997 Patentblatt 1997/41(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C09K 19/00, C09K 19/38,  
C09D 5/36

(21) Anmeldenummer: 97105005.9

(22) Anmeldetag: 25.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

- Siemensmeyer, Karl, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)
- Schuhmacher, Peter, Dr.  
68163 Mannheim (DE)
- Müller, Manfred, Dr.  
45894 Gelsenkirchen (DE)
- Zentel, Rudolf, Prof. Dr.  
55283 Nierstein (DE)
- Maxein, Georg  
56566 Neuwied (DE)

(30) Priorität: 03.04.1996 DE 19613314

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Keller, Harald, Dr.  
67069 Ludwigshafen (DE)

## (54) Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen

(57) Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen, erhältlich durch Strahlungshärtung von Mischungen, enthaltend

- a) ein oder mehrere Cellulosederivate, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose ganz oder teilweise durch -OR, -O-CO-NH-R, -O-CO-R oder -O-CO-OR ersetzt sind, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und aliphatische oder aromatische Reste mit bis zu 20 C-Atomen bedeuten,
- b) ein oder mehrere polymerisierbare Monomere und
- c) gewünschterfalls weitere Zusätze.

EP 0 799 877 A1

**Beschreibung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen, erhältlich durch Strahlungshärtung von Mischungen, enthaltend

5 a) ein oder mehrere Cellulosederivate, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose ganz oder teilweise durch -OR, -O-CO-NH-R, -O-CO-R oder -O-CO-OR ersetzt sind, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und aliphatische oder aromatische Reste mit bis zu 20 C-Atomen bedeuten,

10 b) ein oder mehrere polymerisierbare Monomere und

c) gewünschtenfalls weitere Zusätze.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit den flüssigkristallinen Zusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten, Lacke, welche diese Pigmente enthalten, die Verwendung der Lacke zum Lackieren von Fahrzeugkarosserien sowie die Verwendung der polymerisierten flüssigkristallinen Zusammensetzungen als Beschichtungsmittel für Gebrauchsgegenstände.

Von vielen Cellulosederivaten ist bekannt, daß sie neben festen und flüssigen Aggregatzuständen auch flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Aufgrund der Chiralität des Cellulosemoleküls sind diese flüssigkristallinen Phasen häufig cholesterisch, d.h. die Moleküle bilden, ähnlich wie Cholesterinderivate, helixartige Überstrukturen aus. An dieser Helixstruktur wird Licht bestimmter Wellenlänge, je nach Ganghöhe der Helix, selektiv reflektiert. Die Wellenlänge und damit die Farbe des reflektierten Lichts hängen von der Ganghöhe der Helix und dem mittleren Brechungsindex der flüssigkristallinen Mischung ab. Die Wellenlänge des reflektierten Lichts kann dabei vom UV-Bereich bis in den IR-Bereich variiert werden.

25 Verschiedene Cellulosederivate bilden auch in Gegenwart von Lösungsmitteln cholesterisch flüssigkristalline Phasen, sogenannte lyotrope Phasen, aus (s. beispielsweise D.G. Gray, J. Appl. Polym. Symp. 37, 179 (1983). Dabei hängt der flüssigkristalline Zustandsbereich von der Art des Derivats, von der Temperatur, von der Konzentration und von der Art des Lösungsmittels ab.

Um die Farbeffekte der lyotropen Cellulosederivate z.B. in Beschichtungsmitteln, wie Lacken, zu nutzen, ist eine 30 Fixierung einer definierten cholesterischen Ordnung vorteilhaft. Um eine solche Fixierung zu erreichen, wurde versucht, Cellulosederivate in einem polymerisierbaren Lösungsmittel (Hydroxymethylmethacrylat) unter Ausbildung einer lyotropen cholesterischen flüssigkristallinen Phase zu lösen und diese Ordnungsstruktur durch thermische Polymerisation zu fixieren (Y. Nishio et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed 23, 1043 (1985).

35 Im Verlauf der thermischen Polymerisation entstehen jedoch inhomogene Phasen, welche nur einen schwachen Farbeindruck aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen aus in polymerisierbaren Lösungsmitteln gelösten Cellulosederivaten bereitzustellen, die einen dauerhaften, kräftigen Farbeindruck aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs genannten polymerisierten flüssigkristallinen Zusammensetzungen gefunden. 40 Geeignete Cellulosederivate sind solche, bei denen die Hydroxylgruppen ganz oder teilweise durch die oben genannten Ether-, Urethan-, Ester- oder Carbonatgruppen ersetzt sind.

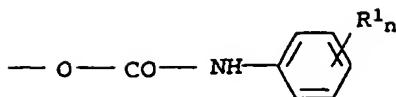
Als aliphatische Reste R in diesen Gruppen kommen beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Eicosyl in Betracht. In diesen Alkylresten können nichtbenachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff, Schwefel oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylimino ersetzt sein. Die Alkylgruppen können auch z.B. durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Cyano, Nitro oder Oxo substituiert sein.

Als aromatische Reste R kommen beispielsweise Phenyl oder Naphthyl in Betracht, wobei diese Ringsysteme durch die oben genannten Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Perfluoralkylgruppen, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Cyano oder Nitro substituiert sein können.

50 Bevorzugte Reste R sind C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei bis zu 4 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Perfluoralkyl, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.

Dabei können sowohl die Gruppen, welche die Hydroxygruppe der Cellulose ersetzen, als auch die Reste R jeweils 55 gleich oder verschieden sein.

Besonders bevorzugte polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen sind solche, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose ganz oder teilweise durch gleiche oder verschiedene Reste



ersetzt sind, wobei  $R^1$  Chlor, Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl und  $n$  0,1, 2 oder 3 bedeuten.  $n$  ist dabei bevorzugt 0 oder 1,  $R^1$  ist bevorzugt Chlor, wobei sich ein Chloratom, vorzugsweise in der m-Position befindet.

10 Auch die Größe des Cellulosemoleküls hat Einfluß auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der lyotropen Phasen. Cholesterische Phasen lassen sich in einem breiten Kettenlängenbereich der Cellulose beobachten. Bevorzugt sind Kettenlängen zwischen 5 und 500 Glukoseeinheiten, besonders bevorzugt Kettenlängen zwischen 30 und 200 Glukoseeinheiten.

15 Die Mischungen, aus denen die erfundungsgemäßen polymerisierten flüssigkristallinen Zusammensetzungen erhalten werden können, enthalten als Lösungsmittel für die Cellulosederivate ein oder mehrere polymerisierbare Monomere. Als polymerisierbare Monomere sind im allgemeinen alle strahlungshärtbaren Monomeren geeignet, wie Acrylate, Methacrylate, Vinylether, Epoxide, Maleinsäureester, Crotonsäureester oder N-Vinylpyrrolidon, oder vinylaromatische Monomere, wie Styrol, substituierte Styrole, Zimtsäureester oder N-Vinylimidazol.

20 Bevorzugte polymerisierbare Monomere stammen aus der Gruppe der Acrylate, Methacrylate, Vinylether, Epoxide, Maleinsäureester, Crotonsäureester oder N-Vinylpyrrolidon, wobei Acrylate und Methacrylate besonders bevorzugt sind.

Weiterhin besonders bevorzugte polymerisierbare Monomere sind solche, die zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen enthalten. Diese Monomeren polymerisieren zu dreidimensionalen Netzwerken, die sehr stabil sind und eine besonders dauerhafte stabile Fixierung des cholesterisch flüssigkristallinen Ordnungszustandes ermöglichen.

25 Beispiele für geeignete polymerisierbare Monomere sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylen-glykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethylether-acrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat.

30 Die Mischungen, aus denen die erfundungsgemäßen polymerisierten flüssigkristallinen Zusammensetzungen erhalten werden können, enthalten gewünschtenfalls auch weitere Zusätze. Geeignete Zusätze sind, besonders für photochemisch härtbare Mischungen, z.B. Photoinitiatoren. Als Photoinitiatoren kommen alle handelsüblichen Photoinitiatoren in Betracht, wie Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-diethoxyacetophenon, 4-benzoyl-4'-methylphenylsulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) ( $\eta^6$ -isopropylphenyl)-Eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen.

40 Auch kommen als weitere Zusätze beispielsweise nicht polymerisierbare Lösungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, insbesondere Schwarzpigmente, polymere Bindemittel, Verlaufshilfsmittel und Dispergiermittel in Betracht.

Die Gewichtsanteile der Cellulosederivate, der polymerisierbaren Monomere sowie der gewünschtenfalls enthaltenen weiteren Zusätze können in Bereichen, die von der chemischen Struktur der Derivate und des polymerisierbaren Monomeren abhängen, variieren. Im allgemeinen wird der Anteil der Cellulosederivate an der Gesamtmenge der Mischung (= 100 Gew.-%) zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 und 50 Gew.-% liegen. Der Anteil der polymerisierbaren Monomeren liegt im allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 80 Gew.-%. Die Konzentration der weiteren Zusätze hängt von der Art des Zusatzes ab und bewegt sich in den technisch üblicherweise verwendeten Konzentrationsbereichen.

Ein geeignetes Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit den genannten Mischungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine derartige Mischung auf ein Substrat aufträgt und durch Licht oder Elektronenstrahlen polymerisiert.

55 Geeignete Substrate sind z.B. Glas, Metall, Kunststoff, Holz und Papier, beispielsweise auch Folien. Der Auftrag kann durch verschiedene Techniken, wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Drucken, Rollen oder Gießen, z.B. über einen Gießspalt, erfolgen. Der cholesterische Ordnungszustand stellt sich im allgemeinen spontan ein. Teilweise ist die Einwirkung zusätzlicher Kräfte, etwa durch Rakein oder das Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder, vorteilhaft. Die Beschichtung erfolgt vorteilhaft in dünnen Schichten, z.B. von 5 bis 100  $\mu\text{m}$ . Besonders brillante Farbeindrücke erhält man, wenn die Beschichtung auf einen dunklen Hintergrund erfolgt. Nach dem Auftrag und gegebenenfalls der Orientierung der flüssigkristallinen Mischung erfolgt die Strahlungshärtung.

Aus den erfundungsgemäßen Polymerisaten flüssigkristalliner Zusammensetzungen lassen sich auch farbige Pig-

mente herstellen, z.B. in dem man eine der oben genannten Mischungen auf ein Substrat aufträgt, durch Licht oder Elektronenstrahlen polymerisiert, die Schicht vom Substrat ablöst und zu Pigmentpartikeln zerkleinert. Als Substrat dient dabei vorteilhaft eine Folie oder die Oberfläche einer Walze. Die Schichtdicke liegt vorteilhaft zwischen 2 und 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 5 und 10  $\mu\text{m}$ . Die Zerkleinerung der abgelösten Schicht erfolgt im allgemeinen durch Mahlen in dem Fachmann bekannter Weise bis zu einer Partikelgröße, bei der der mittlere Durchmesser größer als die Schichtdicke ist, so daß plättchenförmige Pigmentpartikel entstehen. Diese plättchenförmigen Pigmente legen sich z.B. bei einer Verwendung in Lacken auf die Oberfläche der Substrate, so daß eine Vorzugsrichtung der Orientierung wie nach der ursprünglichen Beschichtung ausgebildet wird. Dadurch wird der gewünschte Farbeffekt erzielt.

Die erfindungsgemäßen polymerisierten Zusammensetzungen lassen sich vorteilhaft als Beschichtungsmaterial für Gebrauchsgegenstände verwenden. Besonders wirkungsvoll ist die Beschichtung von Fahrzeugen, wie Automobilen und Fahrrädern, von Verpackungen und Etiketten sowie von Schmuckgegenständen.

Die Beschichtung kann dabei direkt oder durch Lacke, welche erfindungsgemäß hergestellte Pigmente enthalten, erfolgen. Insbesondere zum Lackieren von großflächigen Substraten, wie Fahrzeugkarosserien, ist die Verwendung von Lacken mit erfindungsgemäß hergestellten Pigmenten von Vorteil.

Die Erfindung zeigt zahlreiche Vorteile: Durch die Strahlungshärtung kann ein Farbton unabhängig von der Temperatur eingestellt und fixiert werden. Die Härtung erfolgt dabei so schnell, daß keine Entmischungen oder Phasenveränderungen im Verlauf des Härtungsprozesses auftreten. Bei der Härtung durch Elektronenstrahlen kann auf den Zusatz von Polymerisationsinitiatoren ganz verzichtet werden. Durch Abdecken von Oberflächenbereichen ist eine feine Strukturierung der farbigen Bereiche möglich. Da die Farbe der Selektivreflexion auch von der Temperatur während der Vernetzung abhängt, kann die Farbe ohne Änderung der Zusammensetzung der polymerisierbaren Mischung variiert werden. So ist es beispielsweise möglich, durch Abdecken bei einer Temperatur nur bestimmte Bereiche einer Oberfläche zu belichten und zu vernetzen und anschließend bei einer anderen Temperatur andere Bereiche zu härten. Auf diese Weise lassen sich auch Farbmuster erzeugen. Die polymerisierten Zusammensetzungen zeigen brillante Farbtöne mit blickwinkelabhängigen Farbeindruck.

25 Beispiel 1

a) Herstellung von Cellulosecarbanilid

30 20 g Cellulosepropionat (mittleres Molekulargewicht ca. 15000 g/mol) wurden in 125 ml Wasser und 25 g Natriumhydroxid gelöst und 2,5 Stunden bei 0°C gerührt. Anschließend wurde mit Salzsäure neutralisiert, die Cellulose wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und durch azeotrope Destillation mit Toluol getrocknet. Das restliche Toluol wurde durch Vakuumdestillation entfernt.

35 Die Cellulose wurde unter Wasserausschluß in 210 ml Pyridin suspendiert. Bei 80°C wurden innerhalb von 5 Minuten 50 ml Phenylisocyanat zugetropft und anschließend wurde 48 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt durch Zugabe von 1 l Methanol ausgefällt, in 600 ml Aceton aufgenommen und nochmals durch Zugabe von 1 l Methanol gefällt.

Ausbeute 21,0 g

40 IR-Spektrum: 3400  $\text{cm}^{-1}$  (NH)  
3300  $\text{cm}^{-1}$  (NH)  
1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)  
1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)  
1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

45 b) Herstellung einer selektiv reflektierenden Folie

50 Eine Mischung aus 2,80 g Cellulosecarbanilid, 4,00 g Diethylenglykodimethacrylat und 60 mg des Photoinitiators 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid wurde 24 Stunden gerührt. 2 g der Mischung wurde auf eine Glasplatte aufgetragen und mit einer zweiten Glasplatte abgedeckt. Nach 48 Stunden wurde die Schicht mit einer UV-A-Lampe belichtet. Der polymerisierte folienartige Film wurde von der Glasplatte entfernt. Der transparente Film wies Selektivreflexion mit einem Wellenlängenmaximum von 610 nm auf. Die Folie zeigte bei direkter Aufsicht eine rote, bei seitlicher Betrachtung eine grüne Farbe.

Beispiel 2

55 Herstellung eines gemischten Celluloseurethans

Analog zu Beispiel 1 wurden 16,7 g Celluloseacetat (mittleres Molekulargewicht ca. 29000 g/mol) zu Cellulose verseift. Die Cellulose wurde dann mit einer Mischung aus 35 ml Phenylisocyanat und 15 ml 3-Chlorphenylisocyanat

umgesetzt und wie beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 21,3 g

5 IR-Spektrum: charakteristische Banden wie in Beispiel 1

Herstellung von selektiv reflektierenden Folien

Beispiel 3

10 Analog zu Beispiel 1 wurde eine Folie aus 3,20 g des gemischten Celluloseurethans gemäß Beispiel 2 und 3,99 g 2-Ethoxyethylacrylat sowie 60 mg des Photoinitiators hergestellt. Die Selektivreflexion lag bei 620 nm. Der Farbwechsel entsprach dem von Beispiel 1.

15 Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 wurde eine Folie aus 3,00 g des gemischten Celluloseurethans gemäß Beispiel 2 und 3,34 g 2-Ethoxyethylacrylat sowie 45 mg des Photoinitiators hergestellt. Die Selektivreflexion lag bei 515 nm. Die Folie erschien bei direkter Aufsicht grün, bei seitlicher Betrachtung blau.

20 Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wurde eine Folie aus 3,23 g des gemischten Celluloseurethans gemäß Beispiel 2 und 4,00 g Diethylenglykoldiacrylat sowie 66 mg des Photoinitiators hergestellt. Die Selektivreflexion lag bei 630 nm. Die Folie erschien bei direkter Aufsicht rot, bei seitlicher Betrachtung blau.

Beispiel 6

30 a) Analog zu Beispiel 1 wurde eine Folie aus 2,01 g des gemischten Celluloseurethans gemäß Beispiel 2 und 1,50 g Diethylenglykoldiacrylat und 1,02 g Triethylenglykoldimethacrylat sowie 43 mg des Photoinitiators hergestellt. Die Selektivreflexion lag bei 470 nm. Die Folie erschien bei direkter Aufsicht blau, bei seitlicher Betrachtung farblos.

35 b) Eine Mischung aus 1g des gemischten Celluloseurethans gemäß Beispiel 2, 0,5 g Phenoxyethylacrylat, 2,5 g Aceton sowie 16 mg des Photoinitiators wurde mit einem Kastenrakel mit 400 µm Rakelspalt auf ein schwarz grundierte Blech aufgetragen. Nach dem Verdunsten des Acetons erhielt man einen rötlichen Lackfilm.

Beispiel 7

40 2,0 g der Cellulose aus Beispiel 2 wurden in 50 ml Pyridin suspendiert und analog zu Beispiel 1 mit einer Mischung aus 7 ml Phenylisocyanat und 3 ml 3-Chlorphenylisocyanat umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beschrieben. Analog zu Beispiel 1 wurden 160 mg des gemischten Celluloseurethans, 200 mg Diethylenglykoldimethacrylat und 4 mg des Photoinitiators vermischt und aliquote Teile der Mischung zwischen zwei Deckgläser gegeben. Die Deckgläser wurden für jeweils 3 Stunden temperiert und dann mit UV-Licht bestrahlt. Die entstandenen Filme zeigten in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Härtung unterschiedliche Selektivreflexionen:

45

Umsetzungstemperatur	Absorptionsmaximum	Farbe
40°C	430 nm	blau
50°C	470 nm	türkis
60°C	515 nm	türkis
75°C	570 nm	grün

55

## Beispiel 8

Analog zu Beispiel 2 wurde Cellulose mit verschiedenen Mischungen aus Phenylisocyanat und 3-Chlorphenylisocyanat umgesetzt. Jeweils 4,5 g der Produkte wurden mit 5,5 g Tetraethylenglycoldimethacrylat umgesetzt und bei unterschiedlichen Temperaturen analog zu Beispiel 7 gehärtet. Die entstandenen Filme zeigten unterschiedliche Selektivreflexionen.

10	Molverhältnis Phenylisocyanat/Chlorphenylisocyanat	Umsetzungstemperatur	Absorptionsmaximum	Farbe
15	0/100	60°C	<400 nm	violett
	70/30	20°C	405 nm	blau
	70/30	60°C	585 nm	rotbraun
20	80/20	20°C	750 nm	rot

## Beispiel 9

## Herstellung von Cellulose-3-chlorphenylurethan

18 g Cellulose, die analog zu Beispiel 2 aus Celluloseacetat hergestellt wurde, wurden unter Wasserausschluß in 360 g Pyridin suspendiert. Bei 90°C wurden innerhalb von 5 Minuten 133 g 3-Chlorphenylisocyanat zugetropft und anschließend 138 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Die Ansatzlösung wurde filtriert und am Rotationsverdampfer auf 200 ml eingeengt. Danach wurde das Produkt in 2 l einer Mischung aus 95 T. Methanol und 5 T. Wasser gefällt.

Ausbeute: 48 g

## Beispiel 10

## Herstellung von Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan

Analog zu Beispiel 1 wurden 33.4 g Celluloseacetat (mittleres Molekulargewicht ca. 29000 g/mol) zu Cellulose verseift.

5.0 g der auf diese Weise erhaltenen Cellulose wurden in 150 ml trockenem Pyridin suspendiert und auf 80°C erwärmt. Dann wurden 27 g 3-(Trifluormethyl)phenylisocyanat zugegeben und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 2 Tage bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in einer Mischung von 500 ml Methanol und 250 ml Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in 200 ml Aceton gelöst und zentrifugiert. Dann wurde die Lösung in 400 ml Wasser gefällt, der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 19.4 g

IR-Spektrum: 3400  $\text{cm}^{-1}$  (N-H)  
 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)  
 50 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C arom.)  
 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=C arom.)

## Beispiel 11

## Molekulargewichtsabbau von Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan

15 g Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan, die gemäß Beispiel 10 hergestellt wurde, wurde in 110 ml Ethylenglykol-monomethylether gelöst. Unter Einleiten von Argon wurde die Lösung auf 100°C erwärmt. Dann wurde eine Lösung von 3.5 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 10 ml Ethylenglykol-monomethylether zugegeben und die homo-

gene Lösung wurde unter Argon bei 100° C gerührt. Nach 1h, 2h, 3h, 4h und 6h wurden jeweils 20 ml der Reaktionslösung entnommen und in je 50 ml Wasser gefällt. Nach 8h wurde die restliche Reaktionslösung in 60 ml Wasser gefällt. Die einzelnen Fraktionen wurden filtriert und getrocknet. Ein Vergleich der IR-Spektren des Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethans aus Beispiel 10 mit dem 8h lang abgebauten Produkt zeigte keinen Verlust der 3-Trifluormethyl-phenylurethan-seitenketten.

5

10

15

20

Fraktion	Abbauzeit [h]	Ausbeute [g]
0	0	
1	1	2.08
2	2	2.05
3	3	2.03
4	4	2.03
5	6	2.13
6	8	3.52

### Beispiel 12

#### 25 Herstellung von selektiv reflektierenden Schichten

Aus Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan, Diethylenglykoldimethacrylat und dem Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid wurden analog Beispiel 1 selektiv reflektierende Folien hergestellt. Dabei wurden pro Gramm der Mischung aus Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan und Diethylenglykoldimethacrylat 10 mg Photoinitiator verwendet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten Mischungsverhältnisse zwischen Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan, im folgenden abgekürzt als CTPU, und Diethylenglykoldimethacrylat, im folgenden abgekürzt als DEDM, sowie die Selektivreflektion und Farbe der hergestellten Schichten.

35

40

45

50

Polymer	Gewichtsprozent CTPU in der Mischung mit DEDM	Reflexionsmaximum [nm]	Farbe
CTPU aus Beispiel 10	41	683	rot
CTPU aus Beispiel 10	45	595	rotgold
CTPU aus Beispiel 10	46	592	rotgold
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 1	44	607	rotgold
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 2	45	522	grün
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 2	44	570	grüngold
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 3	45	494	türkis
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 3	44	548	grüngold
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 4	44	492	türkis
CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 5	44	497	türkis

55

## Beispiel 13

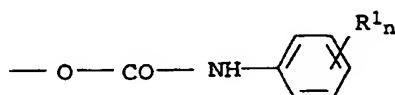
## Herstellung von selektiv reflektierenden Schichten mit Cellulose-(3-trifluoromethyl)phenylurethan

5 Aus Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan, Dipropylenglykoldiacrylat und dem Photoinitiator 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid wurden Mischungen hergestellt. Dabei wurden pro Gramm der Mischung aus Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan und Dipropylenglykoldiacrylat 10 mg Photoinitiator verwendet. Die Mischungen wurden mit einem Motorrakel bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 cm/s und mit einem Rakelspalt von 100 µm auf Glasplatten gerakelt. Die Schichten wurden dann durch Bestrahlen mit einer UVA-Lampe unter Stickstoff gehärtet. Die 10 nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten Mischungsverhältnisse zwischen Cellulose-(3-trifluormethyl)phenylurethan, im folgenden abgekürzt als CTPU, und Dipropylenglykoldiacrylat, im folgenden abgekürzt als DPDA, sowie die Selektivreflektion und Farbe der hergestellten Schichten.

15	Polymer	Gewichtsprozent CTPU in der Mischung mit DPDA	Reflexionsmaximum [nm]	Farbe
20	CTPU aus Beispiel 10	41	603	rot
25	CTPU aus Beispiel 10	44	603	rot
30	CTPU aus Beispiel 10	47	552	grün
35	CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 1	44	597	rot
40	CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 3	44	563	grün
45	CTPU aus Beispiel 11 Fraktion 4	44	nicht bestimmt	rotbraun

## Patentansprüche

1. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen, erhältlich durch Strahlungshärtung von Mischungen, enthaltend
  - a) ein oder mehrere Cellulosederivate, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose ganz oder teilweise durch -OR, -O-CO-NH-R, -O-CO-R oder -O-CO-OR ersetzt sind, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und aliphatische oder aromatische Reste mit bis zu 20 C-Atomen bedeuten,
  - b) ein oder mehrere polymerisierbare Monomere und
  - c) gewünschtenfalls weitere Zusätze.
2. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen die Reste R folgende Bedeutung haben: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, wobei bis zu 4 nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, Phenyl oder Naphthyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Perfluoralkyl, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl.
3. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose ganz oder teilweise durch gleiche oder verschiedene Reste



ersetzt sind, wobei R<sup>1</sup> Chlor, Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl und n 0,1, 2 oder 3 bedeuten.

4. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die polymerisierbaren Monomeren aus der Gruppe der Acrylate, Methacrylate, Vinylether, Epoxide, Maleinsäureester, Crotonsäureester oder N-Vinylpyrrolidon stammen.
5. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die polymerisierbaren Monomeren Acrylate und/oder Methacrylate sind.
- 10 6. Polymerisierte flüssigkristalline Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die polymerisierbaren Monomeren zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen enthalten.
- 15 7. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß Anspruch 1 auf ein Substrat aufträgt und durch Licht oder Elektronenstrahlen polymerisiert.
8. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß Anspruch 1 auf ein Substrat aufträgt, durch Licht oder Elektronenstrahlen polymerisiert, die Schicht vom Substrat ablöst und zu Pigmentpartikeln zerkleinert.
- 20 9. Verwendung der polymerisierten flüssigkristallinen Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Beschichtungsmaterial für Gebrauchsgegenstände.
10. Lacke, enthaltend Pigmente gemäß Anspruch 8.
- 25 11. Verwendung der Lacke gemäß Anspruch 10 zum Lackieren von Fahrzeugkarosserien.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 5005

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1. Februar 1996 * Seite 12, Zeile 22 - Zeile 32 * * Seite 17, Zeile 1 - Zeile 29 * * Beispiele 12-14 * * Ansprüche 1-3,18,20 * ---	1,2,4-10	C09K19/00 C09K19/38 C09D5/36
P,X	ADVANCED MATERIALS, Bd. 9, Nr. 2, Seiten 159-162, XP000681088 M. MÜLLER ET AL.: "solid opalescent films originating from urethanes of cellulose" * das ganze Dokument *	1-6	
A	CELLULOSE, 1.Januar 1990, Seiten 379-384, XP000522438 YOSHIHIKO ONOGI: "SOLIDIFIED STRUCTURE OF CELLULOSE DERIVATIVES FROM THE LIQUID CRYSTALLINE STATE" * das ganze Dokument *	1,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DE 44 18 076 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30.November 1995 * das ganze Dokument *	1,9-11	C09K C09B C09D
A	JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE - PHYSICS, Bd. 34, Nr. 4, 1995, Seiten 357-367, XP002034859 JIANG ET AL.: "orientation of polymer chains in oriented (E-CE)C/AA liquid crystalline solutions" * das ganze Dokument *	1	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchort EP FORM 1500/02 (P0000)	Abschlußdatum der Recherche DEN HAAG 9.Juli 1997	Prüfer Puetz, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 5005

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
D,A	<p>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION, MAY 1985, USA, Bd. 23, Nr. 5, ISSN 0098-1273, Seiten 1043-1052, XP002034860 NISHIO Y ET AL: "Morphological studies of liquid-crystalline cellulose derivatives. I. Liquid-crystalline characteristics of hydroxypropyl cellulose in 2-hydroxyethyl methacrylate solutions and in polymer composites prepared by bulk polymerization" * das ganze Dokument *</p> <p>-----</p>	1,4,5							
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Ablaufdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>9.Juli 1997</td> <td>Puetz, C</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtchriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  I : aus andern Gründen angeführtes Dokument  A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Ablaufdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	9.Juli 1997	Puetz, C
Recherchenort	Ablaufdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	9.Juli 1997	Puetz, C							

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**